

JP 52084135

2/3, AB, LS/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001840656

WPI Acc No: 1977-61658Y/ 197735

Carburisation resistant austenitic steel - contains carbon, silicon, manganese, chromium, nickel, molybdenum or tungsten, zirconium or hafnium and niobium

Patent Assignee: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD (MITO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 52084135	A	19770713				197735 B
JP 81009260	B	19810228				198113

Priority Applications (No Type Date): JP 76133916 A 19751230; JP 7365219 A 19730609

Abstract (Basic): JP 52084135 A

The steel comprises C: 0.2-0.5%, Si: 0.5-3.5%, Mn: <2.0%, Cr: 22-28%, Ni: 19-35%, Mo or W: 0.5-3.0%, Zr or Hf 0.01-1.0%, residual Fe and impurities. The alloy also contains 0.1-1.0% Nb.

The effective elements for improvement of carburisation resistance of alloy are Hf, Zr or Nb.

?

公開特許公報

昭52—84135

⑥Int. Cl.² 識別記号 ⑨日本分類 庁内整理番号
C 23 C 11/10 12 A 31 7619—42
C 01 C 1/02 10 J 172 7109—42
C 22 C 38/40 15 L 12 7451—41

⑬公開 昭和52年(1977)7月13日
発明の数 2
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭耐浸炭性合金

⑫発明者 平田勇夫
広島市観音新町3丁目6番28号
⑬出願人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
⑭復代理人 弁理士 鈴江武彦 外2名

⑫特 願 昭51—133916
⑬出 願 昭48(1973)6月9日
特 願 昭48—65219の分割
⑭発明者 山崎大蔵
広島市西白島町13番12号

明細書の発明(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

耐浸炭性合金

2. 特許請求の範囲

- (1) C 0.2 ~ 0.5 重量%, Si 0.5 ~ 3.5 重量%, Mn 2.0 重量%以下、Cr 2.2 ~ 2.8 重量%, Ni 1.0 ~ 8.5 重量%, Mo または W 0.5 ~ 3.0 重量%, Zr または Hf 0.01 ~ 1.0 重量%, 残部 Fe および不純物からなることを特徴とする耐浸炭性合金。
- (2) C 0.2 ~ 0.5 重量%, Si 0.5 ~ 3.5 重量%, Mn 2.0 重量%以下、Cr 2.2 ~ 2.8 重量%, Ni 1.0 ~ 8.5 重量%, Mo または W 0.5 ~ 3.0 重量%, Zr または Hf 0.01 ~ 1.0 重量%, Nb 0.1 ~ 1.0 重量%, 残部 Fe および不純物からなることを特徴とする耐浸炭性合金。

3. 発明の詳細な説明

この発明はオーステナイト鋼の耐浸炭性を改善した耐熱合金に関する。

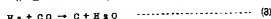
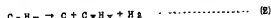
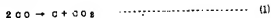
アンモニア、メタノール、エタレンなどの製造装置では、高温に加熱された炭化水素を接触分解あるいは熱分解させる反応管に、進心鋼造

管が使用されている。

その材料としては、従来よりつばら高強度、無格の面から ASTM A 401 に代表される Ni - Cr 系オーステナイト鋼や、あるいはこれに Mo, W, Nb, Ti, B, ミツシメタル等を単独もしくは複合添加して高強度をさらに改良したものが使用されている。

しかしこのような材料の反応管では、揮発分解や熱分解時に炭化物から生成した炭素、一酸化炭素等によって浸炭を招き、管の寿命を著しく短くしている。

すなわち下記(1)~(3)式の反応で炭素や一酸化炭素等が生成され、それらが浸炭をもたらすのである。



この現象は進心鋼造管の内面引裂で著しく助長されることから管内面を機械加工で仕上げるとか、あるいは炭素の侵入を防げる Ni や Si の

含有量を多くする、といった改善案がとられてきたが、装置が大型化し操業条件も苛酷化した最近では、もはや改善効果も限界に達している。

この発明は上記事情に鑑みてなされたもので、オーステナイト鋼のとくに耐浸炭性を改良した合金を提供するものである。

反応管材料についてはこれまでクリープ強度、熱疲労強度、長時間の加熱による材料劣化などが重視され、その線に付随して寿命計算がなされていた。

しかし最近の操業条件の苛酷化によって、突如に起る事故の殆どは管内面で発生する浸炭現象に起因しており、それをクリープや熱疲労が助長して管を破壊するに至っている。

さらに研究を重ねた結果、浸炭が起るのは、(イ) 雰囲気から合金表面に炭素が付着する、(ロ) 浸炭防止力のある表面酸化物が還元される、(ハ) 合金中で炭化物が生成・生長する、などの条件が必要であることが解明された。そして Ni-Cr 系オーステナイト鋼をみると、表面に付着した

炭素、一酸化炭素等により酸化皮膜が破壊され、クロム炭化物の著しい生成・生長を見、それに伴わない基底のクロム濃度が減少する結果、メタルロス metal loss を起す。

のみならず鋼中の Mo, W が炭化物 $M_{23}C_6$ の生成・生長を著しく促進し、こうした現象が浸炭を著しく助長することが明らかとなった。したがって Ni-Cr 系オーステナイト鋼の浸炭を抑えるためには、少なくとも合金中での炭化物の生成・生長を極力防止する必要がある。

この発明者らは上記の観点から種々実験を重ねたところ、主に下記の三点の事実を知見して発明の完成をみるに至った。

(イ) 浸炭抑制効果は炭化物 $M_{23}C_6$ の M 中に置換する傾向の小さな元素ほど、大きい。すなわち、 $Cr > V > Mo > W > Nb > Ti > Zr, Hf$
(ロ) 炭化物生成エネルギーの小さなものほど浸炭が起り難い。

$W > Cr > Mo > V > Nb > Ti > Zr > Hf$ の順
(ハ) 上記 (イ), (ロ) の条件を満足し単独で大きな

効果をあげるものは Zr と Hf であり、単独では効果が目立たないが Zr, Hf と複合させた場合効果が大きくなるのが、Nb である。

この発明の耐浸炭性合金は、

(1) C 0.2~0.5 重量%, Si 0.5~8.5 重量%, Mn 2.0 重量%以下、Cr 22~28 重量%, Ni 19~35 重量%, Mo または W 0.5~8.0 重量%, Zr または Hf 0.01~1.0 重量%, 残部 Fe および不純物からなることを特徴とする。
(2) C 0.2~0.5 重量%, Si 0.5~8.5 重量%, Mn 2.0 重量%以下、Cr 22~28 重量%, Ni 19~35 重量%, W または Mo 0.5~8.0 重量%, Zr または Hf 0.01~1.0 重量%, Nb 0.1~1.0 重量%, 残部 Fe および不純物からなることを特徴とする。

まず成分の決定理由から詳細に説明する。

炭素 C:

耐浸炭性に関してはたいして影響を及ぼさないが、高温強度を維持するためには 0.2 重量%以上必要である。上限を 0.5 重量%にしたのは、それを超えると炭化物として析出し、その成長を促して浸炭が生じ易くなるためである。

元素 Si:

炭素の侵入を阻止するのに有効なものと、表面に安定した炭化物を形成し耐浸炭性向上に効果的な理由で使用する。しかし 0.5 重量%を下回ればその効果は殆ど出ないし、また純物としても製造困難になる。耐浸炭性向上効果は 1.8~2.0 重量%以上で目立つてくるが、余り多量にとると材料の脆化および成形困難をもたらすので、適当な含有量を 0.5~8.5 重量%の範囲とした。

マンガン Mn:

耐浸炭性の点から有害元素で含有量は少なうした方がよい。しかし純物製作にあたり欠くべからざるものだから、純物製作に困難を伴わずに 0.5 重量%以上 2 重量%以下を適当な範囲とする。

ニッケル Ni:

元素と同様オーステナイト中の炭素の固溶限を下げ、その侵入を阻止し、耐浸炭性を向上させるのに有効である。

難点は高価なことと、クロムと共存した場合容易に炭化物を形成し、高温下で耐浸炭性向上

効果が小さくなることである。しかし高屈強度、耐酸化性の面からオーステナイト組織を維持せねばならず、したがってその必要限界量10%を下限とし、85%を上限にした。

クロム Cr :

表面に安定した酸化物を形成する点では耐浸炭性向上に有効元素とみなせるが、反面容易に炭化物を形成する元素でもある。

継ぎな浸炭性雰囲気下で耐浸炭性向上効果があるが、エチレン分解など強い浸炭性雰囲気では表面酸化物が還元され、炭化物の生成生長が著しくなり、耐浸炭性を劣化させる。したがってその含有量は少ない方が望ましいが、同時に高屈強度、耐酸化性を維持させる点を忘れてはならない。適当な含有量は22~28%とする。モリブデン Mo、タングステン W :

これらは Ni - Cr 系オーステナイト鋼の高屈強度を上げるのに最近多用されているもので、1~5%の含有量で高いクリープ強度が得られることが知られている。しかし耐浸炭性からみ

つて上限を1.0%にした。

ニオブ Nb :

これ単独では耐浸炭性に殆ど影響せず、それどころかえつて耐酸化性を劣化させる。しかし Zr, Hf と併用含有させることによって、それらの効力を著しく大きくする。その量は0.1%以上で効果が認められるが、1%を超えてもそれ以上の効果はみられないので、0.1~1.0%の範囲に限定した。

つぎに実施例を説明する。

第1図~第6図は、25Cr - 20Ni、25Cr - 25Ni および 25Cr - 84Ni 系合金に、W または Mo を添加した従来合金について、Zr, Hf, Zr - Nb または Hf - Nb を含有させた場合の、含有量と浸炭量の関係を示したもので、いずれの系統の耐熱合金も Zr または Hf を0.01%以上含有することによって耐浸炭性が著しく向上し、また Nb を併用添加することによって、上記効果がさらに大きくなることが明らかである。

一方第7図~第10図は第1表に示される実施

例と、炭化物の生成生長を促進するので有害元素である。

この発明では後記の Zr, Hf さらには Nb の最少添加を特徴とするが、それだけでは充分なクリープ強度が維持できないので、これを補う意味で Mo, W を添加するのである。その含有量も必要で最も大きな効果がみられる0.5~8%を限定した。

ジルコニウム Zr、ハフニウム Hf :

この発明の利便をもたらす元素群で炭素を固定し、炭化物 $M_{23}C_6$ の生成生長を著しく阻害し、耐浸炭性向上に顕著な効果をもたらすものである。

二者間の効力はほぼ同等であるが、強いてその差を言すと Hf, Zr の順に大きくなり、添加量は0.01%以上で効果が発現してき、0.2~0.8%で極大となる。一方これらはいづれも合金元素として鋼物に入り難い元素であり、通常の大気溶解で1%以上含有させた場合、鋼物の欠陥が増え、介在物の量も著しく増大する。したが

例合金の浸炭試験の結果を示すもので、25Cr - 20Ni 系、25Cr - 25Ni および 25Cr - 84Ni 系合金に Mo または W を添加した従来合金に、0.01%以上の Zr または Hf、および0.01%以上の Zr, Hf と Nb を複合添加することにより、従来合金に比し著しく耐浸炭性が改善される。

以下余白

表 1

	O	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Zr	Hf	Nb
従来合金	1	0.44	0.89	0.86	20.12	24.88	0.65	—	—	—
	2	0.39	0.92	0.84	22.14	25.13	—	0.68	—	—
	3	0.36	1.12	0.85	25.88	24.12	1.76	—	—	—
	4	0.38	1.08	1.01	25.46	24.82	—	2.11	—	—
	5	0.42	1.13	1.04	35.41	25.09	1.34	—	—	—
	6	0.43	1.09	0.84	33.24	24.85	—	1.04	—	—
発明合金	1	0.32	0.96	0.88	22.65	26.82	0.54	—	—	—
	2	0.42	1.23	1.05	22.44	24.39	—	1.04	—	0.24
	3	0.38	1.47	1.12	25.18	26.12	0.92	—	0.02	—
	4	0.40	1.38	0.94	24.19	25.88	—	0.89	—	0.01
	5	0.38	1.68	0.97	34.77	25.07	1.07	—	—	0.42
	6	0.39	1.42	0.94	24.67	25.18	—	1.14	0.33	—
	7	0.40	1.52	1.08	25.89	26.24	1.05	—	—	0.98
	8	0.44	1.22	0.89	33.26	25.44	1.58	—	0.23	—
	9	0.46	1.21	1.11	32.19	25.86	—	1.45	—	0.19

	O	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Zr	Hf	Nb
発明合金	10	0.42	1.13	1.21	22.64	24.89	0.65	—	0.98	—
	11	0.40	0.92	1.00	22.32	25.16	—	0.82	—	0.23
	12	0.42	1.65	1.21	26.38	25.91	0.98	—	0.01	0.58
	13	0.43	1.32	1.13	25.92	25.83	—	1.04	—	0.01
	14	0.41	1.59	0.88	23.82	24.96	—	1.05	—	0.37
	15	0.43	1.85	1.02	24.77	25.44	1.19	—	0.18	0.48
	16	0.42	1.58	1.08	25.36	25.19	—	0.97	—	0.94
	17	0.45	1.32	1.06	34.12	26.32	1.04	—	—	0.19
	18	0.45	1.41	1.09	33.89	25.96	—	1.32	0.27	—

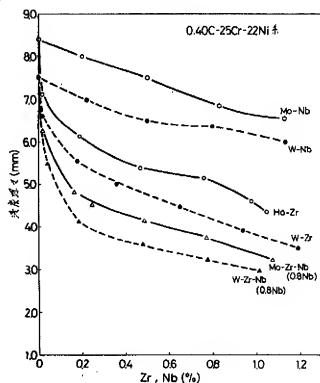
4. 図面の簡単な説明

第1図～第8図は、25Cr-20Ni、25Cr-25Niおよび25Cr-34Ni系合金にWまたはMoを配合した従来合金について、Zr、Hf、Zr-Nb、Hf-Nbを含有させた場合の、含有量と浸炭深さの関係を示す線図、第7図～第10図はこの発明の実施例合金と従来合金の浸炭試験の結果を示す線図である。

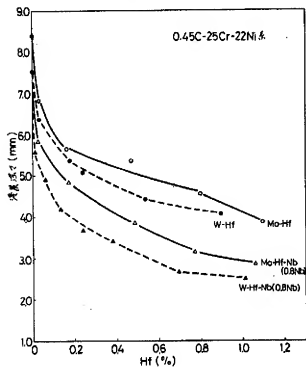
出願人 三菱重工業株式会社

代理人 井垣士 野江 武彦

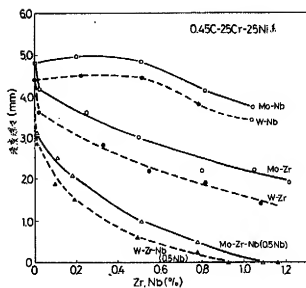
第1図



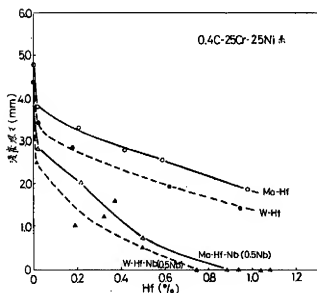
第 2 图



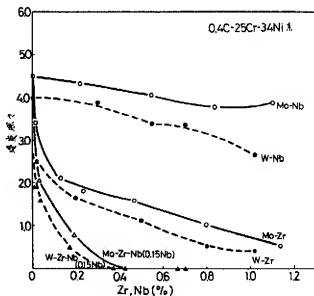
第 3 图



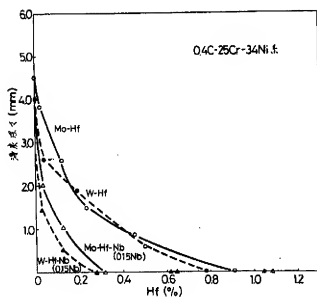
第 4 图



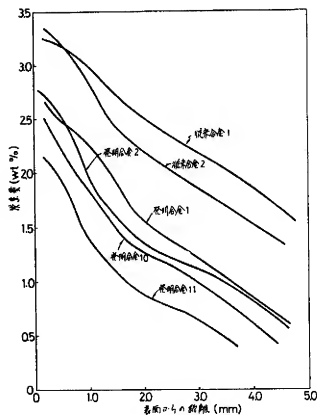
第 5 图



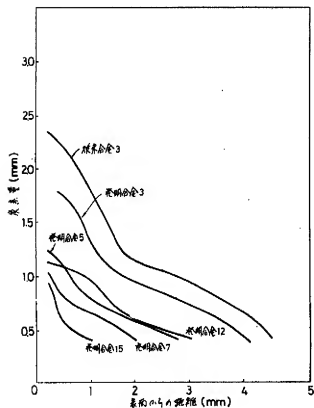
第 6 图



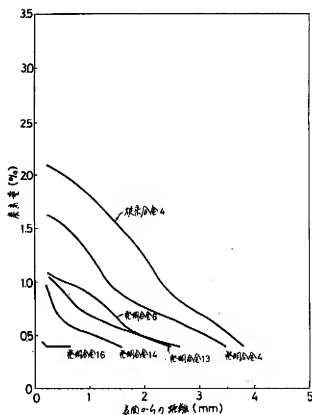
第 7 图



第 8 图



第 9 图



手 続 補 正 書

昭和 52 年 2 月 15 日

特許庁 長官 片山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年 特 許 願 オ 133916 号

2. 発明の名称

耐 浸 炭 性 合 金

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

(620) 三 菱 重 工 業 株 式 有 限 公 司

4. 代 理 人

住 所 東京港区芝浦四丁目四番地 第三ビル
〒 105 電 話 03 (552) 3 1 8 1 (大代表)

氏 名 (3047) 弁 理 士 鈴 江 武 彦

5. 自 記 述 正

6. 補正の対象

明 細 書 全 文

7. 補正の内容

明細書の第 1 頁に記述する

